

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-112546

(43)Date of publication of application : 30.08.1980

(51)Int.Cl.

G01N 21/31

(21)Application number : 54-019657

(71)Applicant : HITACHI LTD
HITACHI NAKA SEIKI KK

(22)Date of filing : 23.02.1979

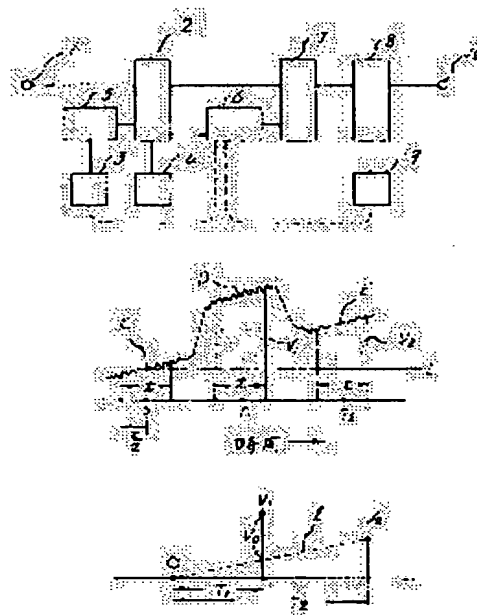
(72)Inventor : UCHINO KOICHI
KAMITAKE SEIGO
SAWAKABU HITOSHI

(54) ATOMIC EXTINCTION ANALYSIS METER

(57)Abstract

PURPOSE: To make it possible to obtain an accurate sample analysis value even for intensity fluctuation of a light source by providing an analysis value correction circuit between the logarithm converter and the extinction degree indication meter of the signal beam-type atomic extinction analysis meter of the digital display system.

CONSTITUTION: An analysis value correction circuit is provided between output end 1 of a logarithm converter and input end 10 of an extinction degree indication system. The extinction degree signal of a sample applied to the input end of this analysis value correction circuit is stored in integrator 2 only for fixed time t and is outputted to memory circuit 7. That is, when one sample is measured, integration value V_1 for sample measurement, elapse time T_1 for sample measurement, integration value V_2 for the last blank measurement, and elapse time T_2 for the last blank measurement are stored in memory circuit 7. At the end of analysis operations for one sample, operator 8 is operated by start switch 9 to perform operation $V_0 = V_1 - V_2 T_1 / T_2$, thereby obtaining true sample measure value V_0 . True sample measure value corrected in this manner is supplied to input end 10 of the digital display system and is recorded.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

① 特許出願公開
昭55-112546

⑤ Int. Cl.³
G 01 N 21/31

識別記号

庁内整理番号
7458-2G

④ 公開 昭和55年(1980)8月30日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑤ 原子吸光分析計

① 特 願 昭54-19657
② 出 願 昭54(1979)2月23日
③ 発 明 者 内野興一
勝田市市毛882番地株式会社日立製作所那珂工場内
④ 発 明 者 上武成吾
勝田市市毛882番地株式会社日立製作所那珂工場内

⑥ 発 明 者 沢株均
勝田市市毛1040番地日立那珂精器株式会社内
⑦ 出 願 人 株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内1丁目5番1号
⑧ 出 願 人 日立那珂精器株式会社
勝田市市毛1040番地
⑨ 代 理 人 弁理士 高橋明夫

明 細 書

発明の名称 原子吸光分析計

特許請求の範囲

1. 光源よりの特定波長光を原子化したブランク物質の蒸気および試料蒸気を交互に透過させて各々の吸光度を測定し、試料中の特定元素量を分析するシングルビーム形の原子吸光分析計において、上記ブランク物質および上記試料の上記吸光度の信号を各々一定時間積分して記憶させる機能と、上記吸光度を測定した各々の時間の中心時間間隔を記憶する機能と、上記吸光度の各積分信号および上記吸光度を測定した各時間の中心時間間隔信号とを入力し、上記試料の上記吸光度信号値を補正する演算機能とを有する分析値補正回路を設けたことを特徴とする原子吸光分析計。

発明の詳細な説明

本発明は原子吸光分析計に係り、特に、デジタル表示式のシングルビーム原子吸光分析計に関するものである。

原子吸光分析計の光源は中空陰極ランプを使用することが多いが、光強度が変動し易く点灯後10～30分経過してもゆるやかな変化を示している。

第1図は光強度が変化した場合の測定値を説明する線図で、横軸は時間の経過を示し、縦軸は吸光度を示している。まずa点において零合せを行つた後ブランク液を測定し、b点よりは試料液を測定する。その後に再びc点よりブランク液を測定すると、見掛け上の試料液の吸光度Bは直の試料液の吸光度Aに光源のドリフト分を加わつたものとして得られ、測定値は不正確なものとなつてゐる。

この欠点を除くためダブルビーム方式又は偏光セーaman法等光源の光強度の変化を自動的に補正できる方式の原子吸光分析計が多く用いられている。しかしこのような装置では光量の損失が避けられないので、高濃度の試料しか測定できない。また、光強度を増すために光源ランプに流す電流を増加させると光源ランプの寿命を低下させ易い。

(1)

(2)

し、一般的に装置の構造が複雑で高価である等の問題点をもっている。

前記のように光源の光強度の変化はゆるやかであるので、このドリフト分を補正するようにすればシングルビーム形の原子吸光分析計でも分析精度を向上させる可能性はある。即ち、第1図のブランク測定値を結ぶ線bcを基準として試料の吸光度を読み取るようにすれば正確な分析値が得られる。従来のシングルビーム形の原子吸光分析計は、第1図の測定値を記録紙上に面かせていたのて、記録紙上から真の吸光度Aを外挿法によつて求めることは可能であつた。しかし現在一般的にデジタル記録方式を採用しているので、光源の光強度の時間的な変化を把握することをしていない。したがつて、シングルビーム形のデジタル表示原子吸光分析計による分析値は光強度の変化を含んでおり、或程度の分析誤差を生ずるのは止むを得ないものと考えられていた。

本発明は正確な分析値が得られるシングルビーム形のデジタル表示原子吸光分析計を提供するこ

(3)

なりその後はこの状態が保持される。なお、この場合積分を開始して1/2時間経過するとクロック6が始動するようになつてゐる。

次に試料測定時には始動スイッチ4を作動させ、同様に1時間だけ積分させて積分値 V_1 を記憶させる。このときは1/2経過した時点でクロック6の計測時間 T_1 を記憶回路7に記憶させる。最後に再びブランク液を測定光路に導入してスイッチ4を作動させ、測定値を1時間積分して積分終了時点で計測値 V_2 を記憶させる。このときも1/2経過した時点でクロック6の計測時間 T_1 を記憶させる。即ち、一つの試料を測定した時は記憶回路7に試料測定時の積分値 V_1 、試料測定時の経過時間 T_1 、最後のブランク測定時の積分値 V_2 、最後のブランク測定時の経過時間 T_2 が記憶されている。

第3図は試料分析時の操作と測定値との関係を示す線図で、光源ランプの光強度が減少している場合を模式的に示してある。図のCの部分は試料測定前のブランク測定時、Dの部分は試料測定時で、

(5)

とを目的とし、その特徴とするところは、ブランク物質および試料の吸光度信号を各々一定時間積分して記憶させる機能と、吸光度を測定した各々の時間の中心時間間隔を記憶する機能と、吸光度の各積分信号および吸光度を測定した各時間の中心時間間隔信号とを入力し、試料の吸光度積分信号値を補正する演算機能とを有する分析値補正回路を設けたことにある。

第2図は本発明の一実施例である原子吸光分析計の分析値補正回路のブロック線図である。シングルビーム形の原子吸光分析計が備えている光電検知器の出力は前置増幅器および対数変換器によつて被測定物の被検元素濃度と1次関数的な関係にある吸光度信号となる。この信号は入力端1に輸入され積分器2によつて一定時間1だけ蓄積され、記憶回路7に出力される。積分器2は始動スイッチ3、4のいずれによつても動作開始状態となるが、始動スイッチ3はブランク測定時に作動させる。このときは一定時間1だけ入力信号を積分した後自動零調節回路5によつて自動的に零と

(4)

Bの部分は最後のブランク測定時を示している。なお、上記のごとくCの部分においては自動零調節が行われるので、各測定値 V_1 、 V_2 はC部における平均値を零とする一点線より上部の面積に相当する。

第4図は第3図の測定値と経過時間との関係を示すグラフで、O点はクロック6が時間測定を開始した時点を示し、 T_1 は試料測定までの経過時間であり、 T_2 は最後のブランク測定までの経過時間を示している。なお、O点と V_2 の上端とを結ぶ被線は光源の光強度が減少したことによるベースラインのドリフトを示すものである。

このようにして一試料の分析操作を終了したときは始動スイッチ9によつて演算器8を作動させ、下記の演算を行つて点の試料測定値 V_0 を得る。

$$V_0 = V_1 - V_2 \cdot T_1 / T_2 \quad \dots\dots(1)$$

即ち、時間 T_2 内に直線的に光強度が変化して V_2 となつてゐるので、 T_2 時間においては $V_2 \cdot T_1 / T_2$ だけ変化している。したがつて、 T_1 においては V_2 からこの値を差引いたものが

(6)

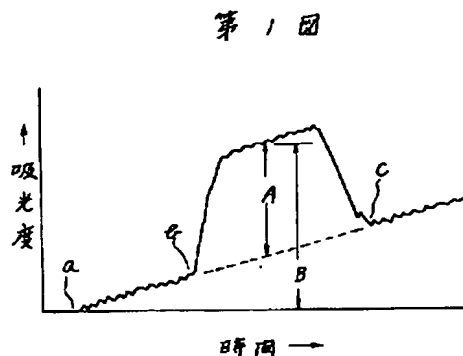
真の試料測定値 V 。となる。このようにして演算された真の試料測定値 V は出力端10よりデジタル表示器等に出力されると共にプリンタに記録される。なお、始動スイッチ9が作動した時点でクロック6の計時は止まる。

以上本実施例の原子吸光分析計は、対数変換器と吸光度表示系との間に第2図のような分析値補正回路を設けることによつて、光源の強度変動が生じても正確な試料分析値が得られるという効果をもっている。

上記実施例の分析値補正回路は、マイクロコン等を使用することによつて小形に安価に構成でき、シングルビーム方式のデジタル原子吸光分析計をダブルビーム方式と同等まで性能を向上させることができる。また、光量の損失がないので比較的濃度の試料も正確に分析できるという利点を得られる。

本発明の原子吸光分析計は、シングルビーム形であつても正確な分析値が得られるという効果をもっている。

(7)



図面の簡単な説明

第1図は光強度が変化した場合の測定値を説明する線図、第2図は本発明の一実施例である原子吸光分析計の分析値補正回路のブロック線図、第3図は試料分析時の操作と測定値との関係を示す線図、第4図は第3図の測定値と経過時間との関係を示すグラフである。

1…入力端、2…複分器、3, 4, 9…始動スイッチ、5…自動零調節回路、6…クロック、7…記憶回路、8…演算回路、10…出力端。

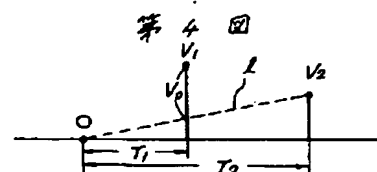
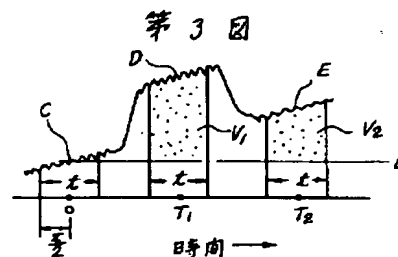
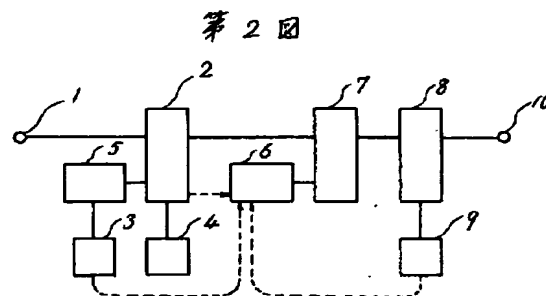
代理人 井理士 高橋明



15

20

(8)



昭 57 7.20 発行

手 続 補 正 書 (自発)

昭和 57 年 4 月 16 日

特許庁 長 官 島 田 馨 樹 殿

事 件 の 表 示

昭和 54 年 特許願 第 19667 号

発 明 の 名 称 原子吸光分析計

補 正 を す る 者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

名 称 (510) 株式会社 日立製作所

代 表 者 三 田 勝 茂

住 所 茨城県勝田市市毛1040番地

名 称 日立那珂硝子株式会社

代 表 者 安 藤 通 一 郎

代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

株式会社 日立製作所内 電話 東京435-4221 (大代)

氏 名 (510) 弁 理 士 高 橋 明 夫

補 正 の 対 象 明細書の特許請求の範囲の欄および発明の詳細な説明の欄。

補 正 の 内 容

別紙のとおり。

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 54 年特許願 第 19657 号 (特開昭 55-112546 号 昭和 55 年 8 月 30 日 発行 公開特許公報 55-1126 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。

Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号
G01N 21/31		7458-2G

1. 明細書の特許請求の範囲を以下のように訂正する。

「特許請求の範囲

1. 光源よりの光をブランク物質および試料の原子蒸気中を通過させて各々の吸光度を測定し、試料中の特定元素を定量分析する原子吸光分析計において、上記ブランク物質および上記試料の上記吸光度の信号を各々一定時間積分して記憶させる機能と、上記吸光度を測定した各々の時間の中心時間間隔を記憶する機能と、上記吸光度の各積分信号および上記吸光度を測定した各時間の中心時間間隔信号とを入力し、上記試料の上記吸光度信号値を補正する演算機能とを有する分析値補正回路を設けたことを特徴とする原子吸光分析計。」

2. 明細書の第1頁第18行乃至第19行に記載の「デジタル表示式の」を削除する。

3. 同第2頁第10行に記載の「直の」を「真の」に訂正する。

4. 同第3頁第20行に記載の「デジタル表示」を削除する。

5. 同第6頁第11行に記載の「破線」を「破綻」に訂正する。

以 上